

PAT-NO: JP407268177A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07268177 A

TITLE: RESIN COMPOSITION FOR  
MOLDING THREE-DIMENSIONAL  
MICROBODY AND PRODUCTION OF  
THREE-DIMENSIONAL MICROBODY

PUBN-DATE: October 17, 1995

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME

UCHIDA, TETSUO

SUZUKI, MOTOYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME  
COUNTRY  
TORAY IND INC

N/A

APPL-NO: JP06292723

APPL-DATE: November 28, 1994

INT-CL (IPC): C08L057/00, C08F002/48 , C08L033/06  
, G02B003/00 , G02B005/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject composition containing a specific photopolymerization initiator, specified in both the pencil hardness of the cured film therein and peak absorbance, excellent in flexibility, thick film curability and chemical resistance, and useful for molding the arrangement zone of optical microelements such as microlens arrays.

CONSTITUTION: This resin composition is obtained by incorporating a resin component made chiefly from a monomer having at least one functional group with a photopolymerization initiator reacting on irradiating curing energy rays and generating ions or radicals. This composition has the following characteristics: the pencil hardness of the cured film therein is HB or lower; and this composition and/or the cured film have a peak absorbance of  $\geq 0.02/\mu\text{m}$  to the rays of light 320-400nm in wavelength. It is preferable that the monomer be of the formula ( $\geq 200$  in the molecular weight of R), the curing energy rays of light be ultraviolet light, and this composition contain a ultraviolet absorbing material.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-268177

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 57/00	LMH			
C 0 8 F 2/48	MDP			
C 0 8 L 33/06	LHV			
G 0 2 B 3/00		Z		
5/04		A		

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平6-292723	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)11月28日	(72) 発明者	内田 哲夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平6-14428	(72) 発明者	鈴木 基之 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平6(1994)2月8日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 微小立体成形用樹脂組成物および微小立体の製造方法

## (57) 【要約】

【構成】少なくとも1個以上の官能基を有するモノマーを主成分とする樹脂成分中に、硬化エネルギー線を照射することにより感応シイオンまたはラジカルを発生する光重合開始剤を含有せしめた樹脂組成物であり、該樹脂組成物の硬化膜の鉛筆硬度がHB以下であり、該樹脂組成物または硬化膜が320～400nmの範囲内の光に対して0.02/μm以上の吸光度ピークを有することを特徴とする微小立体成形用樹脂組成物。

【効果】耐薬品性、安定性に優れているため、種々の後加工が容易な微小立体、特にプラスチックフィルム等の透明基板上に形成されたマイクロレンズアレイ、マイクロプリズムアレイ等の精度の高い光学要素をフォトリソグラフィー法等の単純な方法によって得ることができる微小立体成型用樹脂組成物および微小立体の製造方法であり、さらには可撓性の優れた微小立体が得られるという特長を持つ。

## 【特許請求の範囲】

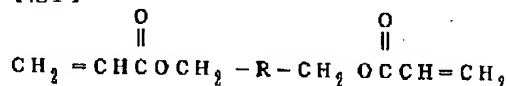
【請求項1】 少なくとも1個以上の官能基を有するモノマーを主成分とする樹脂成分中に、硬化エネルギー線を照射することにより感応シイオンまたはラジカルを発生する光重合開始剤を含有せしめた樹脂組成物であり、該樹脂組成物の硬化膜の鉛筆硬度がHB以下であり、該樹脂組成物および/または硬化膜が320～400nmの範囲内の光に対して0.02/μm以上の吸光度ピークを有することを特徴とする微小立体成形用樹脂組成物。

【請求項2】 官能基がアクリロイル基であることを特徴とする請求項1に記載の微小立体成形用樹脂組成物。

【請求項3】 官能基の数が2個であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の微小立体成形用樹脂組成物。

【請求項4】 モノマーを下記一般式で表した場合、Rの分子量が200以上であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の微小立体成形用樹脂組成物。

【化1】



【請求項5】 硬化エネルギー線が紫外線であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の微小立体成形用樹脂組成物。

【請求項6】 樹脂組成物が紫外線吸収性物質を含有することを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載の微小立体成形用樹脂組成物。

【請求項7】 透明な平板基板上に、少なくとも1個以上の官能基を有するモノマーを主成分とする樹脂成分中に、硬化エネルギー線を照射することにより感応シイオンまたはラジカルを発生する光重合開始剤を含有せしめた樹脂組成物を積層し、求める微小立体の基板平面投影像に対応したパターンで硬化エネルギー線を照射することによって、該樹脂組成物を選択的に硬化させ、該硬化部分の鉛筆硬度がHB以下であり、該樹脂組成物および/または硬化膜が320～400nmの範囲内の光に対して0.02/μm以上の吸光度ピークを有することを特徴とする微小立体の製造方法。

【請求項8】 硬化エネルギー線を基板側（樹脂組成物を積層した反対の面）から照射することを特徴とする請求項7に記載の微小立体の製造方法。

【請求項9】 透明な平板基板がプラスチックフィルムであることを特徴とする請求項7または請求項8に記載の微小立体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、微小立体成形用樹脂組成物に関するものであり、具体的には可撓性、厚膜硬化

性、耐薬品性に優れた、主に透明基板上に形成された可視光の進行方向を制御するマイクロレンズアレイ、マイクロプリズムアレイ等の微小光学要素の配列帯成形用の樹脂組成物に関するものである。

【0002】さらに本発明は、比較的容易な方法、例えばフォトマスク等のパターンを介してパターン露光することによりドーム状、プリズム状等の微小立体の成形が可能であり、可撓性、後加工性に優れた微小立体の製造方法に関するものである。

10 【0003】

【従来の技術】 マイクロレンズ、マイクロプリズムなどの微小立体を透明基板上に形成する方法としては、あらかじめ求める形状が刻印された雌金型を用意し基板と金型の間に透明樹脂などを充填、硬化させる方法が一般的に実用されている。この場合の樹脂組成物は特に限定されるものではなく、公知の熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂が使用されている。

【0004】また、求める立体の大きさが数十μm以下の極めて微小な場合にはいわゆるポジ型フォトレジスト、すなわち感光部分が分解し溶剤に対する溶解性が向上するタイプの感光性樹脂をパターン露光、現像して円柱状などの立体形状を得た後、ポジ型ゆえの熱可塑性を利用して加熱熔融し、熔融時の表面張力を利用して求めるドーム状立体に成形する方法（例えば、Meas. Sci. Technol. 1, No. 8 p. 759～766（1990）に記載の方法など）が用いられる。

【0005】一方、硬化エネルギー線によって硬化する樹脂組成物によって基板上に投影されたパターン状に該樹脂組成物を選択的に硬化し、求める平面的パターンが得られることは広く知られており、ネガ型フォトレジストなどで利用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら従来の方法および樹脂組成物には次のような欠点があった。

【0007】（1）雌金型を用いる方法では、求める微小立体の大きさが数十μm以下の極めて微小である場合は、精度良く金型を得ることが難しく多くの工程を要するものであり、また金型の詰まりなど金型の維持にも手間がかかる。

40 【0008】（2）ポジ型フォトレジストを用いる方法では、高精度な金型を必要としない点では優れているが、加熱熔融時の表面張力を利用して成形するため、近接あるいは連続した形状の微小立体を得ることが困難であった。さらに、得られた微小立体はポジ型フォトレジストで形成されているため、耐薬品性に劣るものしか得ることができず、粘着加工などの後加工条件に対する制限が多いものであった。

【0009】（3）一般のネガ型フォトレジストや液状紫外線硬化型樹脂などの硬化エネルギー線によって硬化する感光性樹脂組成物によって、微小立体を得ようとし

でも、硬化エネルギー線が照射された部位は全て硬化するので、平面的なパターンにおいては選択的に硬化させることができるが、ドーム状や三角プリズム状などの形状制御は事実上不可能であった。また、高架橋密度の紫外線硬化型樹脂を使用した場合、得られる硬化膜（微小立体）は可撓性が劣るものであり、厚膜の微小立体の場合折り曲げたりした時、クラックが発生したりさらには粉々になるものであった。

【0010】よって、本発明は上記欠点を解消し、可撓性、厚膜硬化性、耐薬品性に優れた、主に透明基板上に形成された可視光の進行方向を制御するマイクロレンズアレイ、マイクロプリズムアレイ等の微小光学要素の配列帯成形用の樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0011】さらに本発明は、比較的容易な方法、例えばフォトマスク等のパターンを介してパターン露光することによりドーム状、プリズム状等の微小立体の成形が可能であり、可撓性、後加工性に優れた微小立体の製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、少なくとも1個以上の官能基を有するモノマーを主成分とする樹脂成分中に、硬化エネルギー線を照射することにより感応イオンまたはラジカルを発生する光重合開始剤を含有せしめた樹脂組成物であり、該樹脂組成物の硬化膜の鉛筆硬度がHB以下であり、該樹脂組成物および/または硬化膜が320～400nmの範囲内の光に対して0.02/μm以上の吸光度ピークを有することを特徴とする微小立体成形用樹脂組成物を要旨とするものである。

【0013】透明な平板基板上に、少なくとも1個以上の官能基を有するモノマーを主成分とする樹脂成分中に、硬化エネルギー線を照射することにより感応イオンまたはラジカルを発生する光重合開始剤を含有せしめた樹脂組成物を積層し、求める微小立体の基板平面投影像に対応したパターンで硬化エネルギー線を照射することによって、該樹脂組成物を選択的に硬化させることを特徴とする微小立体の製造方法において、硬化後の微小立体の鉛筆硬度をHB以下とすることを特徴とする微小立体の製造方法を要旨とするものである。

【0014】本発明において、少なくとも1個以上の官能基を有するモノマーとは、後述する光重合開始剤に硬化エネルギー線を照射することにより発生するイオンまたはラジカルによりイオン重合、ラジカル重合を生じ、分子量の増加や架橋構造の形成を行う物質のことをいう。ここでいう官能基とは、ビニル基、カルボキシル基、水酸基などの反応性の原因となる原子団または結合様式をいう。

【0015】本発明の場合、樹脂組成物に硬化エネルギー線を照射することにより光重合反応させ微小立体部位を硬化させることから、官能基としてはアクリロイル基

のようなビニル基を有するものが好ましく使用される。

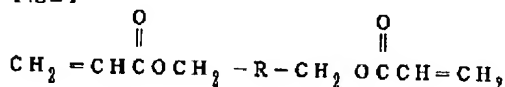
【0016】本発明において使用するモノマーは特に限定されるものではないが、代表例を挙げるなら2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフリールおよびその誘導体のアクリレートなどのような単官能のもの、ジシクロペンチルアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールおよびその誘導体のジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレートなどのような2官能のもの、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリストールトリアクリレート、ジペンタエリストールヘキサアクリレートなどのような3官能以上のものなどがある。

【0017】さらに本発明の樹脂組成物は、硬化後の膜硬度が鉛筆硬度でHB以下であるという条件であることから、使用するモノマーとしては2官能以下のもの、さらには得られる硬化膜の硬化度の点から2官能のものを使用することが好ましい。具体的には、モノマーとして3官能以上のものを主成分として使用した場合、架橋密度が大きくなり、硬化後の硬化膜の硬度が大きくなるため、10μm以上の厚膜の場合可撓性が劣る傾向にあるため2官能以下のモノマーを使用することが好ましい。さらに、1官能である場合は、十分な硬化度を得ることができず、得られる硬化膜の耐薬品性が低下するため2官能のモノマーを使用することが好ましい。

【0018】またこの2官能のモノマーの中でも、下記2官能モノマーの一般式中の「R」の分子量が200以上であるものを使用することが、硬化膜の可撓性の点から好ましい。「R」の分子量が200未満のモノマーを主成分とする樹脂組成物を使用した場合、分子量が200以上のものに比べ架橋密度が高くなる傾向にあり、得られる硬化膜の可撓性が低下するためである。

【0019】

【化2】



しかし、本発明のモノマー成分は、得られる硬化膜の硬度がHB以下であればよく、硬度がHB以下であれば3官能以上のモノマーを使用してもよい。この場合、硬化膜の硬度は、硬化エネルギー線の照射条件の調整、添加剤の添加（例えば可塑剤や下記プレポリマー、ポリマーなど）により調節することができる。

【0020】本発明の樹脂組成物は、上記のようなモノ

マーを主成分とし、これらモノマーの中から求める膜の物性（例えば屈折率、硬度）に応じて選ばれる。ここでいう「主成分とする」とは、全樹脂組成物成分中に40重量%、好ましくは45重量%以上含有するものをいう。

【0021】また、本発明の樹脂組成物の主成分となるモノマーは、分子量が370～1000の範囲内のものを使用することが好ましい。これは、分子量が370未満では微小立体の硬化性が十分でなく、残存臭気等の問題が生じ、また1000を超えると例えばフォトリソグラフィ法によって微小立体を得る場合、硬化部と非硬化部の硬化性の差（以下、硬化コントラストということがある）が低く、解像性が低下するためである。具体的には、上記モノマーより分子量の高い物質（例えばアクリルプレポリマー）が主成分である場合、硬化コントラストが十分でなく、フォトリソグラフィ法により微小立体を形成することは困難となる。

【0022】しかしながら本発明では、上記モノマー単独では達成されない点、例えば基材との密着性、カール防止、硬度の調節等を達成するために、前記モノマーより分子量の高い物質を併用することもある

本発明で使用されるプレポリマーとはモノマー同様の理由により、官能基としてアクリロイル基のようなビニル基を含有するもの、例えばポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、オリゴアクリレート、アルキドアクリレート、ポリオールアクリレートなど公知のものから選んで使用することができる。

【0023】このようなプレポリマーの含有量は、全樹脂組成物成分中40重量%以下、好ましくは35重量%以下であることが、前記硬化コントラストの点から好ましい。

【0024】さらに本発明では、プレポリマーの併用によっても、塗膜特性（前記、密着性、カール防止、硬度の調節）が達成されなければ、ポリマーを添加してもよい。ここでいうポリマーとは、前記モノマーやプレポリマーとの相溶性が良好なものを使用することが好ましく、例えばアクリルポリマー、ポリエステル樹脂などで代表されるものであるが、これらに限定されるものではない。

【0025】このポリマーの添加量は、全樹脂組成物成分中25重量%以下、好ましくは20重量%以下であることが、前記硬化コントラストの点から好ましい。

【0026】本発明の樹脂組成物には、上記モノマーを主成分とするもの（以下、単に樹脂成分というこのがある）に、硬化エネルギー線によりラジカルまたはイオンを発生（以下、感応するということがある）する物質が添加される。このような物質は一般的に光重合開始剤と呼ばれ、使用する硬化エネルギー線の種類、照射光の波長に応じて選択されるが、装置が比較的簡単なものであ

ること、波長選択性が広いなどの理由から、紫外線を照射することにより感応する光重合開始剤が好ましく使用される。もちろんこのような光重合開始剤を使用する場合は、硬化エネルギー線としては紫外線を使用することが好ましい。

【0027】本発明で使用される光重合開始剤は特に限定されるものではなく公知のものから選んで使用でき、代表例を挙げるならアセトフェノン系、ベンゾフェノン系、ミヒラーケトン系、ベンジル系、ベンゾイン系、ベンゾインエーテル系、ベンジルジメチルケタール、ベンゾインベンゾエート系、 $\alpha$ -アシロキシムエステル等のカルボニル化合物、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類等のイオウ化合物、さらには2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィノキシド等のリン系化合物が挙げられる。

【0028】本発明においてこれら光重合開始剤の添加量は、前記樹脂成分100重量部に対し0.5～20重量部、さらには1～15重量部の範囲内であることが好ましい。光重合開始剤が0.5重量部未満では、樹脂成分の硬化性が低く、また20重量部を超えると、硬化膜の劣化、ブリードアウト等の問題が発生するため好ましくない。

【0029】また、本発明の樹脂組成物は、少なくとも320～400nmの範囲の比較的長波長の紫外線に対して感応しイオンまたはラジカルを発生することが必要である。光は一般的に波長が長いほど深部まで浸透しやすく、本発明のような比較的長波長に感応する光硬化型樹脂組成物は深部硬化性に優れ、厚膜硬化が可能となる。

【0030】この感応波長は本発明者らによれば、樹脂組成物および/または硬化膜の分光特性（吸光度）を測定することにより確認できる。このときの分光特性は、少なくとも320～400nmの波長を有する光に対して0.02/ $\mu$ m以上の吸光度ピークがあれば、有効にイオンまたはラジカルを発生し、光硬化が可能となる。

【0031】ここでいう吸光度とは、物質が光を吸収する度合いを表すものであり、光が物質を通過する間に吸収によってその強さが $I_0$ から $I$ になったとするととき、 $\text{吸光度} = \log(I/I_0)$

で求められる。本発明における吸光度は単位厚み（1 $\mu$ m）当たりの吸光度として求められる。

【0032】前記波長域に感応するようにする方法としては、①光重合開始剤の添加量を調整する、②光重合開始剤の種類を選択する、③光重合促進剤を添加する、などの方法があり、これら方法のうち最も有効であるものが選択される。しかしながら①の方法において、光重合開始剤の添加量が前記した範囲を越える場合は、②または③の方法と併用することが好ましい。

【0033】また、②の方法で使用される光重合開始剤とは、前記320～400nmに感応する光重合開始剤

であり、このような光重合開始剤としては、チオキサントン系、リン系化合物などが好ましく使用される。

【0034】さらにまた、③の方法でいう光重合促進剤とは、文字どおり光重合を促進する作用のあるもので、これを添加することにより感応波長域が拡大する。本発明で使用する光重合促進剤は特に限定されるものではないが、代表例としては脂肪族アミン、芳香族基を含むアミン、ピペリジンのようなアミン系化合物、アリル、オートリルチオ尿素のような尿素系化合物、ナトリウムジエチルジチオホスフェート、芳香族スルフィン酸の可溶塩のようなイオウ化合物、N、N-ジ置換-p-アミノベンゾニトリル化合物のようなニトリル類、トリ-n-ブチルフォスフィン、ナトリウムジエチルジチオホスフェートのようなリン化合物、N-ニトロソヒドロキシルアミン誘導体、オキサゾリジン化合物、テトラヒドロ-1, 3-オキサジン化合物、ホルムアルデヒドかアセトアルデヒドとジアミンの縮合物、ミヒラーケトンのような他の窒素化合物、四塩化炭素、ヘキサクロロエタンのような塩素化合物などが挙げられる。これら光重合促進剤の中でも、溶解性、臭気などの点からアミン系化合物、さらには芳香族基を含むアミン系化合物が最も好ましく使用される。このような芳香族基を含むアミン系化合物としては、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミノエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエートで代表されるものである。

【0035】また、本発明の樹脂組成物はマイクロレンズ、マイクロプリズム等の微小光学要素の配列体の形成用樹脂として好ましく使用されるため、その硬化物は可視光に対して透明であることが好ましい。

【0036】さらに、本発明の樹脂組成物中には上記物質だけでなく、硬化前、硬化中、あるいは硬化後の特性を制御するための種々の添加剤が含まれることもある。このような添加剤の例として、紫外線吸収剤などの紫外線吸収性物質を挙げることができる。

【0037】硬化性樹脂組成物に紫外線吸収剤が添加されていると硬化後の耐候性が向上することは広く知られているところであるが、硬化エネルギー線として紫外線を用いる場合には、硬化体すなわち微小立体の形状を制御する因子ともなる。

【0038】本発明で使用する紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、サリチル酸エステル系のいずれか一つを含むものであることが好ましく、さらにはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を主成分とするものであることが、少量の添加で大きな効果が得られる点で最も好ましい。

【0039】紫外線吸収剤の添加量は、用いる樹脂組成物の特性や求める微小立体の形状、また用いる硬化エネルギー線照射装置の特性などによって調整することができるが、一般的に好ましい範囲としては全樹脂組成物中

に0.2～10重量%の範囲内である。紫外線吸収剤の含有量が0.2重量%未満では添加効果が低く、また10重量%を越えるとブリードアウト、硬化膜の劣化の点から好ましくない。

【0040】次に本発明の第2の発明である微小立体の製造について説明する。本発明の微小立体の製造方法は、透明な平板基板上に、少なくとも1個以上の官能基を有するモノマーを主成分とする樹脂成分中に、硬化エネルギー線を照射することにより感応シイオンまたはラジカルを発生する光重合開始剤を含有せしめた樹脂組成物を積層し、求める微小立体の基板平面投影像に対応したパターンで硬化エネルギー線を照射することによって、該樹脂組成物を選択的に硬化させることを特徴とする微小立体の製造方法を特徴とするものである。

【0041】本発明で使用する樹脂組成物は、前記物性のモノマーを主成分とするものを使用することが、可撓性などの点から好ましい。

【0042】このような樹脂組成物より微小立体を製造する方法は、樹脂組成物を透明基板上に塗布または積層し、求める微小立体の透明基板への投影像に対応した硬化エネルギー線像のパターンを照射する。該パターンは従来同様の方法、すなわち求める硬化パターンの反転画像が形成されたフォトマスクを用いる方法などで得られる。

【0043】このような硬化エネルギー線像を基板に塗布または積層された樹脂組成物に照射することによって、樹脂組成物層内の微小立体となる部分を選択的に硬化させる。照射の方法は、基板に対して樹脂組成物が積層された面（これを、表の面とする）から照射する場合と、その反対側の面（これを、裏の面とする）から照射する場合が考えられ、求める微小立体の形状から選択することができるが、本発明は、基板表面から遠ざかるに従って、基板面に平行な断面における断面積が小さくなる形状の微小立体（ドーム状、鐘状など）の製造に適した樹脂組成物であるので、基板の裏の面から硬化エネルギー線を照射する方法が好ましい。

【0044】硬化エネルギー線を照射した後、樹脂組成物層内の未硬化部分を適切な溶剤で溶解除去するなどして、微小立体が得られる。このとき、硬化エネルギー線の照射条件、すなわち紫外線の場合であれば紫外線強度や照射時間を適切に選ぶことによって、硬化部分の硬化度が高く、耐薬品性、安定性、可撓性などに優れた微小立体を得ることができる。

【0045】なお、ここでいう透明基板とは、透明な平板状の基板のことをいい、ガラス板、プラスチックシート、プラスチックフィルムなどが挙げられ、さらに本発明の樹脂組成物は、中でもプラスチックフィルムを透明基板として使用した微小立体の製造に優れた樹脂組成物である。すなわち、例えばポリエステルのような、紫外線透過性がガラスより低いプラスチックフィルムの場合

合、前記のように硬化エネルギー線を裏の面から照射した場合、ポリエステルを透過してくる光は310nm以上の光であり、それ未満の波長を有する光の透過率はほぼ0%である。よって、基板としてこのようなプラスチックフィルムを使用する場合、樹脂組成物は310nm以上の波長を有する光に感応し光硬化することが必要となる。本発明の樹脂組成物は、前記310nm以上の波長を有する光に対して有効に感応する点から、このようなプラスチックフィルムを使用した場合でも、有効に微小立体を形成することが可能である。

【0046】さらに本発明で使用する透明基板は、表面上に形成される微小立体との接着性、密着性を向上させるため、プライマーコート処理、プラズマ放電処理などのいわゆる易接着化処理が施されていることが好ましい。

【0047】さらに、本発明で製造される微小立体の鉛筆硬度はHB以下であることが必要である。微小立体の鉛筆硬度がHBを超える場合には可撓性が劣り、特に微小立体の厚みが10μm以上の厚膜の場合、折り曲げた時クラックなどが発生するためである。

【0048】本発明の樹脂組成物が好適に用いられる微小立体としては、一つの単位立体が1μmから500μmの幅を持つマイクロレンズ、マイクロプリズム、回折格子、光導波路、光論理回路あるいはそれらの集積体（アレイ）などの光学素子が挙げられる。特に表示素子の観察面に装着するマイクロレンズアレイで、単位立体（単位レンズ）の幅が10～100μmのものを得る際に好適である。特に、単位立体がその幅に対して10%以上の高さを持つとき、本発明の樹脂組成物または本発明の製造方法の硬化が大きい。従来、これらの素子を硬化エネルギー線による選択的硬化法によって得ようとしても、微小立体の硬化度が不十分であったり、基板に対して垂直な方向での断面形状が事実上短形のものしか得られなかったためである。

【0049】

【実施例および特性の評価】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0050】（1）樹脂組成物の調製

実施例1

官能基としてアクリロイル基（2官能）を含有するモノマーとして、ポリカーボネートジオールのアクリル変成体（商品名“KAYARAD”PCA-500：日本化薬（株）製、分子量約500、Rの分子量約330）50重量部および、ヒドロキシシバリン酸エステルネオペンチルグリコール誘導体のジアクリレート（商品名：“KAYARAD”HX-220：日本化薬（株）製、分子量＝540）50重量部よりなる樹脂成分に、光重合開始剤としてアセトフェノン系光重合開始剤である1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（商品名

“イルガキュアー”184：チバガイギー社製）12重量部、芳香族アミン系光重合促進剤（商品名“KAYACURE”EPA：日本化薬（株）製）3重量部、ターシャリブチルベンゾトリアゾールを主成分とする紫外線吸収剤（商品名“TINUVIN”PS：チバガイギー社製）4重量部添加して光硬化型樹脂組成物を得た。

【0051】実施例2

実施例1の塗材において樹脂成分を、官能基としてアクリロイル基（2官能）を含有するヒドロキシシバリン酸ネオペンチルグリコール誘導体のジアクリレート（商品名“KAYARAD”HX-620：日本化薬（株）製、分子量＝768、Rの分子量＝598）を100重量部に変更したほかは、同一手法により光硬化型樹脂組成物を得た。

【0052】比較例1

実施例1の塗材において樹脂成分を、官能基としてアクリロイル基（6個）を有するモノマー（商品名“KAYARAD”DPCA-20：日本化薬（株）製、分子量＝807）に変更した他は同一手法により光硬化型樹脂組成物を得た。

【0053】比較例2

実施例1の塗材において光重合開始剤を2重量部とし、光重合促進剤を除いた他は同一手法により光硬化型樹脂組成物を得た。

【0054】（2）微小立体の成形

表面が平滑なガラス上に（1）で得た樹脂組成物（実施例1、実施例2、比較例1、比較例2）を、アプリケーションによって厚み45μmで塗布した。

【0055】それぞれの樹脂組成物塗布膜上に、基板となる易接着化処理された透明なポリエステルフィルム（商品名“ルミラー”：東レ（株）製、厚み100μm）を重ね合わせ、さらにストライプ状のパターンが形成されたフォトマスク（開口部の幅5μm、遮光部の幅50μm繰り返し）を重ね合わせた。

【0056】上からフォトマスク、ポリエステルフィルム基板、樹脂組成物、ガラス板支持体の順で重ね合わせた状態で、フォトマスク側から高圧水銀灯によって紫外線を照射し、紫外線硬化性樹脂組成物の選択的部分硬化を行った。このとき、露光強度をフォトマスク表面で150mJ/cm<sup>2</sup>・secとし、露光時間を5～60秒の間で種々変更して紫外線を照射した。

【0057】紫外線照射後、フォトマスクを外し、ポリエステル基板を樹脂組成物と共にガラスいたから剥がし、メチルイソブチルケトン（現像液）に浸漬して未硬化部分を溶解除去した。

【0058】また、硬化膜の特性評価用（鉛筆硬度、分光特性）として、ガラス基板上に前記樹脂組成物をアプリケーションにより1μm塗布し、微小立体の成形時と同条件で紫外線を照射したものを作成した。

【0059】（3）評価



## ①硬化膜の鉛筆硬度

JIS-K-5400に準じて、硬化膜の鉛筆硬度を測定し結果を表1に示した。表1より本発明の実施例は規定の鉛筆硬度を有していることがわかる。

## 【0060】②分光特性

分光光度計により、硬化膜の分光特性（吸光度）を測定し、320～400nmの波長を有する光に対する（最小）吸光度を表1に示した。表1より本発明の実施例は前記光に対して規定の吸光度を有していることがわかる。

## 【0061】③その他特性

乾燥し得られた樹脂組成物の硬化部分、すなわち微小立体の形状、単位立体の幅および高さ（ $\mu\text{m}$ ）を光学顕微鏡により観察した。結果を表2に示す。本発明の実施例では、比較的解像性が高く、断面形状を制御できるが、比較例2においては解像性が劣ることがわかる。

【0062】なお、ここでいう解像性とは樹脂組成物の硬化コントラスト（硬化部と非硬化部の硬化性の差）による現像性（未硬化部分の溶解除去性：すなわち、硬化コントラストの大きい方が解像性は高い）を表すものである。

【0063】また、本発明の実施例では、可撓性の高い

ものであるが、比較例1においては可撓性が劣り、クラック等が発生するものである。

【0064】さらに、本発明の実施例では有機溶剤（メチルイソブチルケトン）によって未硬化部分を溶解除去しているため、残った硬化部分（微小立体）の耐薬品性がすぐれていることは明らかである。

【0065】

【表1】

表1

	鉛筆硬度	吸光度/ $\mu\text{m}$
実施例1	B	0.10
実施例2	2B	0.10
比較例1	4H	0.10
比較例2	2B	0.00

【表2】

表2

	露光強度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	解像性	微小立体 形状	高さ/幅 ( $\mu\text{m}$ )	可撓性
実施例1	300	良 好	半円状	25/50	良 好
	600	良 好	三角形状	35/50	良 好
	900	良 好	三角形状	40/50	良 好
実施例2	300	良 好	半円状	20/50	良 好
	600	良 好	三角形状	30/50	良 好
	900	良 好	三角形状	35/50	良 好
比較例1	300	良 好	半円状	20/50	不 良
	600	良 好	三角形状	30/50	不 良
	900	良 好	三角形状	35/50	不 良
比較例2	300	不 良	-	0/50	-
	600	不 良	-	0/50	-
	900	不 良	-	0/50	-

【0066】

【発明の効果】可撓性、厚膜硬化性、耐薬品性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0067】さらに、比較的容易な方法、例えばフォト\*

\*マスク等のパターンを介してパターン露光することによりドーム状、プリズム状等の微小立体の成形が可能であり、可撓性、後加工性に優れた微小立体の製造方法を得ることができる。